

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 7 日
Date of Application:

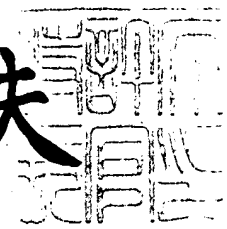
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 2 4 6 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 2 4 6 6]

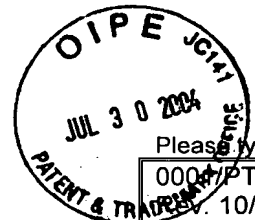
出 願 人 株式会社水素エネルギー研究所
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





JPW

Please type a plus sign (+) inside this box [+]

Patent and Trademark Office: U.S. Department of Commerce

0004 PTO 10/95	U.S. Department of Commerce Patent and Trademark Office	Application Number	10/721,479
		Filing Date	11/25/2003
		First Named Inventor	Seijirau Suda et al
		Group Art Unit	
		Examiner Name	
Total Number of pages in this Submission		2+	Attorney Docket Number
			4775-00004

TRANSMITTAL FORM

(to be used for all correspondence after initial filing)

ENCLOSURES (check all that apply)

- ☐ Fee Transmittal Form
- ☐ Fee Attached
- ☐ Amendment/Response
- ☐ After final
- ☐ Extension of Time Request
- ☐ Express Abandonment Request
- ☐ Information Disclosure Statement/PTO-1449
- ☒ Certified Copy of Priority Document(s)
- ☐ Response to Missing Parts/Incomplete Application
- ☐ Response to Missing Parts Under 37 1.52 or 1.53

- ☐ Assignment Papers (for an Application)
- ☐ Drawing(s)
- ☐ Licensing-related Papers
- ☐ Petition Checklist and Accompanying Petition
- ☐ To Convert a Provisional Application
- ☐ Power of Attorney, Revocation, Change of Correspondence Address
- ☐ Terminal Disclaimer

- ☐ After Allowance Communication To Group
- ☐ Appeal Communication to Board Of Appeals and Interferences
- ☐ Appeal Communication to Group (Appeal Notice, Brief, Reply Brief)
- ☐ Proprietary Information
- ☐ Status Letter
- ☒ Additional Enclosure(s) (Please identify below)

Return receipt postcard

Remarks

SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT

Firm Or Individual Name	JOSEPH J. JOCHMAN (Reg. No. 25,058) ANDRUS, SCEALES, STARKE & SAWALL, LLP 100 East Wisconsin Avenue, Suite 1100, Milwaukee, WI 53202		
Signature			
Date	July 26, 2004		

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231 on this date:			
July 26, 2004			
Typed or printed name	Barbara A. Johnson		
Signature		Date	7/26/2004



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application Of:)
)
SEIJIRAU SUDA ET AL)
)
Application No. 10/721,479)
)
Filed: 11/25/2003)
)
Group Art Unit:)
)
Examiner:)
)
METHOD FOR PRODUCING)
TETRAHYDROBORATES)

TRANSMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

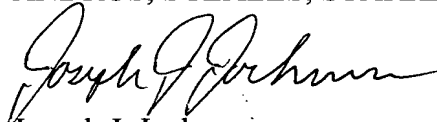
Enclosed are two certified copies of the priority documents identified in the formal papers of this application as filed.

The claim for priority made in the formal papers is reiterated.

Acknowledgement of the receipt of this certified copies in the next Patent Office correspondence is respectfully requested.

Respectfully submitted,

ANDRUS, SCEALES, STARKE & SAWALL, LLP


Joseph J. Jochman
Reg. No. 25,058

Andrus, Sceales, Starke & Sawall, LLP
100 East Wisconsin Avenue, St. 1100
Milwaukee, WI 53202
(414) 271-7590
Attorney Docket No: 4775-00004

【書類名】 特許願

【整理番号】 E03005

【提出日】 平成15年 3月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 35/00
C01B 35/12

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市辻堂太平台 2 - 1 - 4 8

【氏名】 須田 精二郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市中野町 2 6 6 5 - 1 工学院大学八王子
学舎 株式会社水素エネルギー研究所 八王子研究所内

【氏名】 李 洲鵬

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市中野町 2 6 6 5 - 1 工学院大学八王子
学舎 株式会社水素エネルギー研究所 八王子研究所内

【氏名】 岩瀬 安慶

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市中野町 2 6 6 5 - 1 工学院大学八王子
学舎内

【氏名】 森ヶ崎 信人

【特許出願人】

【識別番号】 595155978

【氏名又は名称】 株式会社水素エネルギー研究所

【代理人】

【識別番号】 100091513

【弁理士】

【氏名又は名称】 井上 俊夫

【先の出願に基づく優先権主張】**【出願番号】** 特願2002-344426**【出願日】** 平成14年11月27日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 034359**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 テトラヒドロホウ酸塩の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料であるホウ酸塩と、アルカリ土類金属と、を含む混合物を、水素雰囲気下において前記アルカリ土類金属の水素化物が安定して存在する反応平衡圧よりも低い圧力で加熱して反応させることを特徴とするテトラヒドロホウ酸塩の製造方法。

【請求項2】 前記アルカリ土類金属は、マグネシウムであることを特徴とする請求項1記載のテトラヒドロホウ酸塩の製造方法。

【請求項3】 混合物は、水素を吸着するための水素化金属触媒を含むことを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載のテトラヒドロホウ酸塩の製造方法。

【請求項4】 混合物が粉末状であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のテトラヒドロホウ酸塩の製造方法。

【請求項5】 ホウ酸塩とアルカリ土類金属の平均粒径が夫々100 μ m以下であることを特徴とする請求項4記載のテトラヒドロホウ酸塩の製造方法。

【請求項6】 ホウ酸塩の粉末と、アルカリ土類金属の粉末とを同じ平均粒径に揃えたことを特徴とする請求項5記載のテトラヒドロホウ酸塩の製造方法。

【請求項7】 コークス炉ガスを水素源としたことを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のテトラヒドロホウ酸塩の製造方法。

【請求項8】 混合物に450℃以下の温度で水素雰囲気を供給した後、加熱により500℃～650℃に昇温して反応させることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載のテトラヒドロホウ酸塩の製造方法。

【請求項9】 テトラヒドロホウ酸塩が、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)、水素化ホウ素リチウム (LiBH_4) 又は水素化ホウ素カリウム (KBH_4) であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載のテトラヒドロホウ酸塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

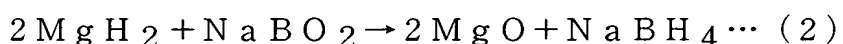
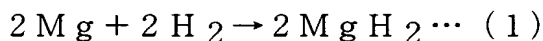
本発明は、例えばアルカリ金属のホウ酸塩を水素化してテトラヒドロホウ酸塩を製造する方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

テトラヒドロホウ酸塩、例えば水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) は還元剤あるいは水素化剤として広く用いられているが、近年これを水素発生剤あるいは燃料電池の燃料として用いることが検討されている。

【0003】

従来、ホウ酸塩を原料としてテトラヒドロホウ酸塩を製造する方法としては、例えばブリケット成型したホウ酸塩および、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の混合物を水素圧下において所定の温度に加熱し、先行して生成するアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水素化物を反応前駆体として、ホウ酸塩を水素化せしめてテトラヒドロホウ酸塩を得る手法が知られている（例えば、特許文献1参照）。この反応についてより詳しくは、例えば原料のホウ酸塩にメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2)、アルカリ金属又はアルカリ土類金属にマグネシウム (Mg) を用いた場合には、先ず反応式1に示すマグネシウムと水素との反応が先行し水素化マグネシウムが生成する。この反応が進行して、マグネシウムの粒子がある程度厚みをもった水素化マグネシウムの層で覆われると、この層を水素が通過できず反応式1の反応は実質進行しなくなり、次いで反応式2に示すように当該水素化マグネシウムとメタホウ酸ナトリウムとの反応が行われてテトラヒドロホウ酸塩である水素化ホウ酸ナトリウム (NaBH_4) が生成する。

**【0004】****【特許文献1】**

特公昭33-10788号公報（第3-4頁）

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

上述の製造方法には、前記したように水素化マグネシウムの層の内部に例えば 40%程度の未反応のマグネシウムが残ってしまい、そのためマグネシウムの利用率が低いといった問題がある。従って、前記反応式 1 による水素化マグネシウムの生成反応を促進させて、予めできるだけ多くの水素化マグネシウムを生成（水素化マグネシウムの厚い層を形成）させておかなければメタホウ酸ナトリウムと反応する水素化マグネシウムが不足して、結果として収率が低くなってしまう場合がある。しかしながら反応式 1 をより促進させるには、水素が水素化マグネシウムの層を通過して、より内部に入り込まなければ新たに水素化マグネシウムを生成できず例えば 500～550℃では 10～20 MPa の高い水素圧を要する。そのため加圧に要する動力が大きくなり、また加圧機器が大型化して製造コストが高くなる懸念がある。さらに内部まで水素化するためには長時間上記の加圧・加熱条件を維持する必要がある。一方、未反応分に見合う量のマグネシウムを予め原料に混合しておくこともできるが、マグネシウムの使用量が多くなるので運転コストが高くなってしまう。

【0006】

本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は製造コストを低く抑えることのできるテトラヒドロホウ酸塩の製造方法を提供することにある。また他の目的は、温和な反応条件による収率の高いテトラヒドロホウ酸塩の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明のテトラヒドロホウ酸塩の製造方法は、原料であるホウ酸塩と、アルカリ土類金属と、を含む混合物を、水素雰囲気下において前記アルカリ土類金属の水素化物の反応平衡圧よりも低い圧力で加熱して反応させることを特徴とする。

【0008】

本発明のテトラヒドロホウ酸塩の製造方法によれば、アルカリ土類金属の水素化物が安定して存在できる反応平衡圧よりも低い圧力でアルカリ土類金属表面に生成するプロタイド (H^-) を利用する。そのためアルカリ土類金属の表面が酸化皮膜などの皮膜で覆われても反応率の低下が抑えられ、また予め反応前駆体で

あるアルカリ土類金属の水素化物を生成させておく必要がない。その結果、高い収率でテトラヒドロホウ酸塩を得ることができる。また反応中に金属マグネシウムの表面で次々とプロタイドが生成して未反応のアルカリ土類金属が少なくなるので、このアルカリ土類金属を高い利用率で使うことができ、結果として製造コストを低く抑えることができる。

【0009】

前記アルカリ土類金属は、例えばマグネシウムであってもよい。前記混合物は、例えば水素を吸着するための金属触媒を含むようにしてもよい。また前記混合物は例えば粉末状であってもよい。この場合ホウ酸塩とアルカリ土類金属の平均粒径が夫々 $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、更にはホウ酸塩の粉末と、アルカリ土類金属の粉末を同じ平均粒径に揃えるようにしてもよい。更にまた、コークス炉ガスを水素源としてもよい。更に混合物に 450°C 以下の温度で水素雰囲気を提供した後、加熱により $500^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ に昇温して反応させるようにしてもよい。また更にテトラヒドロホウ酸塩が、例えば水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)、水素化ホウ素リチウム (LiBH_4) 又は水素化ホウ素カリウム (KBH_4) であってもよい。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態について説明する。先ず原料であるホウ酸塩について述べると、例えばメタホウ酸塩、四ホウ酸塩、五ホウ酸塩などのホウ酸塩が用いられる。メタホウ酸塩としては例えば NaBO_2 、 KBO_2 、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ などが具体例として挙げられる。また四ホウ酸塩としては例えば $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{BO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Mg}_3\text{B}_4\text{O}_9$ などが具体例として挙げられる。更に五ホウ酸塩としては例えば NaB_5O_8 、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 、 KB_5O_8 、 $\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 、 LiB_5O_8 などが具体例として挙げられる。また天然のホウ酸塩鉱物であってもよく、例えば $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaNaB}_5\text{O}_9\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{17}\text{O}_{30}$ などを原料とすることができる。またホウ酸塩は、平均粒径が例えば

500 μm 、好ましくは100 μm 以下の粉末状にして用いることが反応率を向上するために好ましい。

【0011】

また原料のホウ酸塩と混合するアルカリ土類金属は、例えばカルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、ストロンチウム (Sr) などを用いることができるが、空气中で化学反応を起こしにくく、更には粉末状にするのが簡単なマグネシウム、カルシウムを用いるのが好ましい。これらの金属は純度に係わりなく、例えば酸化マグネシウム (MgO) から再生したマグネシウム、水素化マグネシウム (MgH₂) などの不純物を含むマグネシウムであってもよい。又このアルカリ土類金属は、前記したホウ酸塩の粉末と十分に混合するために、平均粒径が例えば500 μm 以下、好ましくは200 μm 以下の粉末状にして用いることが反応率を向上するために好ましい。更には、原料であるホウ酸塩の平均粒径を100 μm 以下にすると共にアルカリ土類金属の平均粒径を100 μm 以下にして用いることが特に好ましく、この場合反応率を著しく向上することができる。特にホウ酸塩の粉末と、アルカリ土類金属の粉末とを同じ平均粒径に揃えることがより好ましい。

【0012】

続いて本例の反応条件について説明するが、ここでは一例として原料にメタホウ酸ナトリウム (NaBO₂)、アルカリ土類金属にマグネシウム (Mg) を用いた例を説明する。メタホウ酸ナトリウムおよびマグネシウムは、特に前処理することなく反応に供しうるが、必要に応じて前処理として例えばアセトンなどの有機媒体中でボールミル等により攪拌・粉砕しながら例えば100～450℃の温度で真空処理することにより脱水および加熱乾燥させて、ホウ酸塩の結晶水を1以下、好ましくは無水物にすると共に、水分を十分に除去する。そして十分に混合および水分除去がなされた後、例えば管式反応器に充填される。なおマグネシウムの混合比率としては、反応に必要な理論モル量の1～2倍を使用すればよく、必ずしも過剰に存在させる必要はない。

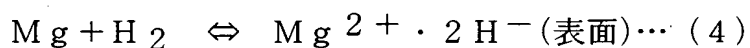
【0013】

ここで反応器内の混合物に対して水素ガスを供給し、前記混合物を水素ガスの

雰囲気下において、例えば250～700℃で加熱する。反応温度が高すぎると生成した水素化ホウ酸ナトリウムが熱分解してしまうといった理由から反応温度は700℃以下に設定するのが好ましく、一般に400～650℃である。さらに好ましくは、450℃以下の温度例えば400℃で水素ガスを導入し、500～650℃に昇温しながら反応させることにより、速い反応速度で高収率が達成できる。また反応圧力は、供給する水素圧により例えば「従来の技術」に記載の反応式1により生成する水素化マグネシウムが安定して存在できる反応平衡圧よりも低い圧力、言い換えると水素化マグネシウムが安定して存在できない圧力に設定する。具体的には例えば400℃では1.9MPa以下、600℃では40MPa以下である。この場合、「従来の技術」に記載の手法では反応温度を高くするとその分水素圧を高くする必要があるが、本例では例えば反応温度が500～600℃においても水素圧が例えば3MPa以下でよく、加圧に要する動力などを少なくすることができるので有利である。

【0014】

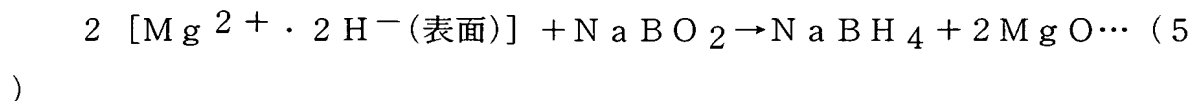
ここで前記した水素化マグネシウムが安定して存在できる反応平衡圧について簡単に述べておくと、図1に示すように、反応平衡圧 P ($\log P$) と温度 T ($1/T$) は概ね直線関係にあると考えられる。一例を挙げると、500℃の平衡圧力は11MPaであり、550℃の平衡圧は21MPaである。従って理論上は平衡圧線 Q よりも上の領域 A に反応条件を設定すると前記反応式1の反応が促進されて安定した水素化マグネシウムが生成され、平衡圧線 Q よりも下の領域 B に反応条件を設定すると反応式4の反応によりマグネシウムの表面にのみプロタイド (H^-) あるいは -1 価をとる活性な水素種が生成する。しかしながら実際には、例えば不純物の影響や、例えば放熱により反応器内の温度がばらつくなどの種々の外乱を受けることから予め試験を行って実際の平衡圧線 Q を把握しておくのが好ましい。一方領域 C は生成した水素化ホウ素ナトリウムが分解する領域である。



【0015】

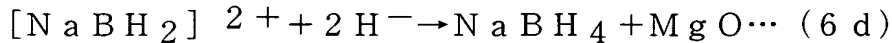
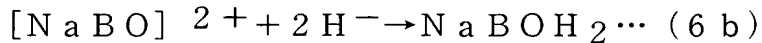
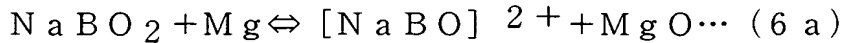
このような本例の反応条件においては、先ずマグネシウムと水素とが接触した

際に安定した水素化マグネシウムが生成するには至らず、前記反応式 4 に示すようなマグネシウムの表面にプロタイドが生成する。続いてこのプロタイドとその近傍にあるメタホウ酸ナトリウム中の酸化物イオン (O^{2-}) との交換反応が起こることにより、つまり反応式 5 の反応によりメタホウ酸ナトリウムが水素化して水素化ホウ素ナトリウムが生成する。



【0016】

ところで上述の反応（反応式 4、反応式 5）が進行すると、マグネシウム粉末の表面が酸化マグネシウム (MgO) からなる酸化皮膜で覆われてくる。このとき水素ガス（水素分子）は水素圧により酸化皮膜の空隙を通して内部に侵入し、この酸化皮膜の内側にあるマグネシウムと反応してその表面にプロタイドが生成する。一方、マグネシウム粉末の表面（酸化皮膜の表面）にメタホウ酸ナトリウムが接触すると、反応式 6 a ~ 6 d に示すような反応が進行すると考えられる。即ち、先ず 2 個の酸化物イオンを有するメタホウ酸ナトリウムと、1 個の酸化物イオンを有する酸化マグネシウムとの酸化物イオンの濃度差により、このメタホウ酸ナトリウム中の酸化物イオンが酸化皮膜側に向かって拡散移動をし、既にマグネシウムと結合している酸化物イオンを更に内側に向かって押し込むといった、玉突き移動のごとき挙動を呈して順次既存の酸化物イオンを内部へ向かって押し込み、酸化皮膜層をマグネシウム粒子の内部に向けて形成させる。一方、マイナス 2 価の酸化物イオンがマグネシウム側に拡散移動することでメタホウ酸ナトリウムと、マグネシウム粉末との間には電氣的なアンバランスが生じるので、電氣的に平衡な状態になるために前記酸化物イオンと入れ替わるようにして 2 個のプロタイドが外側に向かって移動し、このプロタイドがメタホウ酸ナトリウムの酸化物イオンが抜けた空間に入り込むようにして結合することにより、水素化ホウ素ナトリウムが生成する。従って反応式 6 a ~ 6 d の反応が進行することによりマグネシウムの酸化皮膜がより内部深くまで形成されていき、酸化物イオンの押し込み限界に達すると当該マグネシウムは酸素受容ができなくなり反応に寄与しなくなる。



【0017】

しかる後、例えば予定とする反応時間が経過すると、加熱を停止し、水素雰囲気例えば窒素で置換した後、反応生成物を取り出して抽出工程が行われる。この抽出工程の一例を挙げると、先ず一般にカセイソーダなどのアルカリ水溶液により水素化ホウ素ナトリウムと未反応のメタホウ酸ナトリウムを抽出し、次いで再結晶法により水素化ホウ素ナトリウムを結晶化させることで水素化ホウ素ナトリウムの結晶体を得る。再結晶法に代えて、例えば無水のエチレンジアミン、液体アンモニアなどを用いる溶媒抽出法を用いるようにしてもよい。

【0018】

本発明の製造方法によれば、水素化マグネシウムが安定して存在できる反応平衡圧よりも低い圧力に反応条件を設定することにより、マグネシウムの表面でプロタイドが生成する。このプロタイドは前記酸化皮膜を拡散移動してくるメタホウ酸ナトリウムの酸化物イオンと入れ替わるようにして外側に向かって移動し、更に当該メタホウ酸ナトリウムの酸化物イオンが抜けた空間に入り込み水素化ホウ素ナトリウムを生成する。このため反応前駆体であるアルカリ土類金属の水素化物を予め生成させておく必要がなく、またマグネシウムの表面が例えば酸化皮膜などの皮膜で覆われても反応率の低下が抑えられ、結果として高い収率で水素化ホウ素ナトリウムを得ることができる。なお発明者らは、後述する実施例から明らかなように1～3時間の反応によりメタホウ酸ナトリウムを転化して50%以上の収率を得たことを確認している。

【0019】

また上述の実施の形態によれば、前記したように酸化物イオンがいわば浸透するかのごとく酸化皮膜を拡散移動し、そのため電氣的にアンバランスな状態が生じることでプロタイドが移動してホウ酸塩と反応するので、未反応のマグネシウムがないか、あるいは極めて少なくなる。即ち、マグネシウムを高い利用率で反

応に寄与させることができるので、結果として運転コストを低く抑えることができる。更に従来の手法に比して反応圧力（水素圧）を低く設定しているため、加圧に要する動力を少なくでき、更には加圧装置の小型化ができるので、その分低コスト化を図ることができる点で有利である。

【0020】

なお、本例においてはマグネシウムを用いた例を説明したが、既述の別のアルカリ土類金属を用いた場合であっても、水素圧によりそのアルカリ土類金属の水素化物が安定して存在する反応平衡圧よりも低い圧力に設定することで本発明の作用・効果を得られることは言うまでもなく、どのような平衡圧線となるかは上述したように予め実験を行って把握するのが好ましい。その一例を挙げておくと、例えばカルシウムの場合には、1000℃において0.03MPa、1100℃において0.1MPaの概ね直線関係となる。

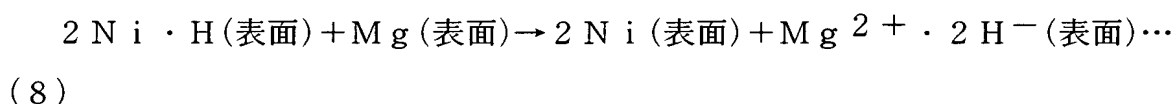
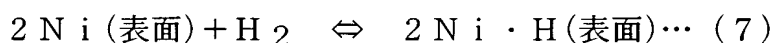
【0021】

さらに、本発明においては、アルカリ土類金属に対して、例えば亜鉛（Zn）、鉄（Fe）、ケイ素（Si）、アルミニウム（Al）から選択されるアルカリ土類金属以外の金属を例えば50%以下で共存させることもできる。この場合にも当該金属の粉末の平均粒径は例えば100μm以下、特に前記アルカリ土類金属およびホウ酸塩の粉末と同じ平均粒径に揃えておくのが好ましい。これらの金属は、アルカリ土類金属と比較するとその性質は酸素を受け取り難いものであるため、単独ではホウ酸塩の水素化に寄与しないが、前記アルカリ土類金属と共存、例えば亜鉛とマグネシウムを1:1で混合することにより、反応系の化学的なポテンシャルが高められ、上述のアルカリ土類金属と同じように酸素受容体として作用し、ホウ酸塩の水素化反応に寄与する。従って反応器に充填するアルカリ土類金属を安価な他の金属（前記したアルカリ土類金属以外の金属）に一部置換することができ、結果として運転コストの低コスト化を図ることができる利点がある。

【0022】

本発明においては、より確実に高い収率を得るために原料の混合物に水素化触媒を添加してもよい。この水素化触媒としては水素を吸着・解離し得る金属であ

ればよく、例えばNi、Co、Pt、Cu、Pd、Ru、Rhなどの金属が用いられ、特にNiが好ましい。また水素化触媒の添加量は、アルカリ土類金属に対して30重量%以下、一般に10～20重量%であればよい。このような構成によれば、反応式7によりニッケルの表面に水素が化学的に吸着し、この吸着した水素とマグネシウムとが反応式8により反応してプロタイドが生成する。発明者らは、後述する実施例から明らかなように水素化触媒として金属Niを用いることにより80%以上の収率で水素化ホウ素ナトリウムを得ることができることを確認している。



【0023】

更に本発明においては、混合物に供給する水素は純水素に限られず、例えば一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)などの炭素酸化物、メタン(CH₄)などの炭素水素化物などを含む水素ガスを用いてもよい。このような水素ガスの一例としては例えば天然ガスの改質ガス、バイオガス、コークス炉ガスなどが具体例として挙げられる。特に概ねメタンを30体積%、一酸化炭素を6体積%を含むコークス炉の排ガスは、そのまま用いることにより、その熱を利用できると共に、含有する一酸化炭素およびメタンの成分がホウ酸塩の酸化物イオンに対して酸素受容体として作用するため水素化が促進されるので得策である。即ち、当該コークス炉ガスを使用することにより、一酸化炭素およびメタンの成分がホウ酸塩の酸化物イオンを受け取って二酸化炭素を形成するため、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の表面に酸化皮膜が形成されるのを低減できる利点がある。なお水素は上記のものに限られず例えば水力発電などを利用して水電解あるいは食塩電解などで得られる水素であってもよい。

【0024】

更に本発明においては、原料のホウ酸塩は、例えば水素化ホウ酸ナトリウム(NaBH₄)などのテトラヒドロホウ酸塩から水素を放出させた後の、例えばメタホウ酸塩ナトリウム(NaBO₂)を分離して水素化ホウ酸ナトリウムに再生

するために用いてもよい。このようなテトラヒドロホウ酸塩としては、例えば燃料電池の燃料として用いられるテトラヒドロホウ酸塩が具体例として挙げられる。

【0025】

【実施例】

続いて本発明の効果を確認するために行った実施例について説明する。

【0026】

（実施例1）

本例は、上述の実施の形態の効果を確認するために行った実施例である。平均粒径が $50\mu\text{m}$ である粉末状のメタホウ酸ナトリウム 0.35g 、平均粒径 $100\mu\text{m}$ のマグネシウム 0.51g を十分に混合し、ステンレス製の管状反応器に充填した。次いで反応器に水素圧力 2.3MPa で水素ガスを 400°C で供給した後、 550°C に昇温した。 500°C を越えたあたりから反応が急速に進行した。ヨウ素滴定および加水分解による水素発生法の分析を用いて、反応開始から3時間が経過するまでの収率を求めた。その結果を図2に示す。例えば反応開始から2時間経過後の収率は 67% であった。なお収率は、 $\left(\frac{\text{（実際の生成モル量）}}{\text{（理論反応モル量）}}\right) \times 100$ により求めた。即ち、高収率で水素化ホウ素ナトリウムが得られることが確認された。

【0027】

（実施例2）

本例は、反応器に水素圧力 2.3MPa で水素ガスを 550°C で供給し、この温度で反応させたことを除いて実施例1と同じ実施例である。本例の結果を図2に併せて示す。例えば反応開始から2時間経過後の収率は 56% であった。即ち、本例においても高収率で水素化ホウ素ナトリウムが得られることが確認された。更に上記の実施例1の結果と比較すると明らかなように、昇温しながら反応させることで、より確実に高収率が達成できることが分かる。

【0028】

（実施例3）

本例は、水素化触媒であるニッケルを加えたことを除いて実施例1と同じ処理

を行った実施例である。ニッケルは平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ のものを $0.025\ \text{g}$ 混合した。その結果、収率は 87% であった。即ち、水素化触媒を加えることにより、高い収率が得られることが確認された。

【0029】

(実施例 4)

本例は、原料であるメタホウ酸塩ナトリウムとマグネシウムの平均粒径を夫々 (A) $25\ \mu\text{m}$ 以下、(B) $45\sim75\ \mu\text{m}$ 、(C) $75\sim90\ \mu\text{m}$ 、及び (D) $125\sim150\ \mu\text{m}$ に揃えて用いたことを除いて実施例 1 と同じ処理を行い、反応開始から 4 時間経過までの収率を求めた実施例である。その結果を図 3 に示した。

図 3 の結果から明らかなように、それぞれメタホウ酸ナトリウムとマグネシウムの平均粒径を (A)、(B) 及び (C) に揃えた場合には、平均粒径 (D) に比べて収率を 80% 以上まで著しく高くできることが確認された。即ち、原料であるメタホウ酸ナトリウムとマグネシウムは、いずれも平均粒径を $100\ \mu\text{m}$ 以下に揃えて用いることが収率を向上させるために極めて重要である。なお、平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ 以下であってもメタホウ酸塩ナトリウムとマグネシウムの平均粒径を揃えなかった場合（例えば実施例 1）には高い収率は得られるものの、収率は 80% に達しなかった。即ち、メタホウ酸塩ナトリウムとマグネシウムの平均粒径を揃えることにより、より確実に高収率を達成することができる。

【0030】

(比較例 1)

本例は、 400°C で反応させたことを除いて実施例と同じ比較例である。つまり水素化マグネシウムが安定して存在できる圧力に設定してある（ 400°C の平衡圧は $1.9\ \text{MPa}$ である）。その結果、この例での収率は 4% と低いものであった。即ち、本発明のように水素化マグネシウムが安定して存在する平衡圧よりも低くとも高い収率が得られることが確認された。このように高い収率が得られる理由としては、水素圧が低いことで水素化マグネシウム層の形成が盛んに行われなかった為に、反応に寄与するマグネシウムが水素化マグネシウム層が形成された場合と比較して多量にあり、全体反応が進行したものと推察する。

【0031】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、アルカリ土類金属の水素化物が安定して存在できる反応平衡圧よりも低い圧力に反応条件を設定することにより、アルカリ土類金属の表面のプロタイドを利用してテトラヒドロホウ酸塩を生成できるために、予め反応前駆体を生成させなくとも高い収率でテトラヒドロホウ酸塩を得ることができる。またホウ酸塩の酸化物イオンが浸透していくかのごとく酸化皮膜が形成されるので、未反応のアルカリ土類金属を少なくでき、結果として製造コストの低コスト化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

マグネシウムおよび水素と、水素化マグネシウムの平衡圧線を示す説明図である。

【図 2】

本発明の効果を確認するために行った実施例を示す特性図である。

【図 3】

本発明の効果を確認するために行った実施例を示す特性図である。

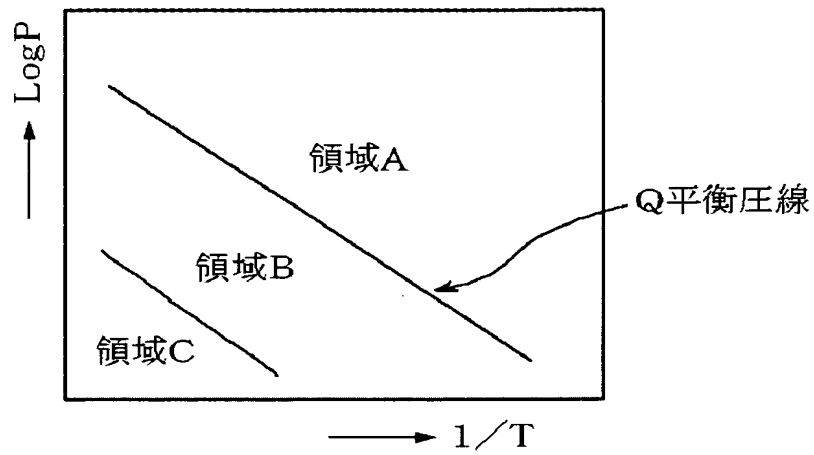
【符号の説明】

- A 水素化マグネシウムが安定して存在する反応領域
- B マグネシウムの表面にのみプロタイドの生成する領域
- C 水素化ホウ素ナトリウムが分解する領域
- Q 水素化マグネシウムの平衡圧線

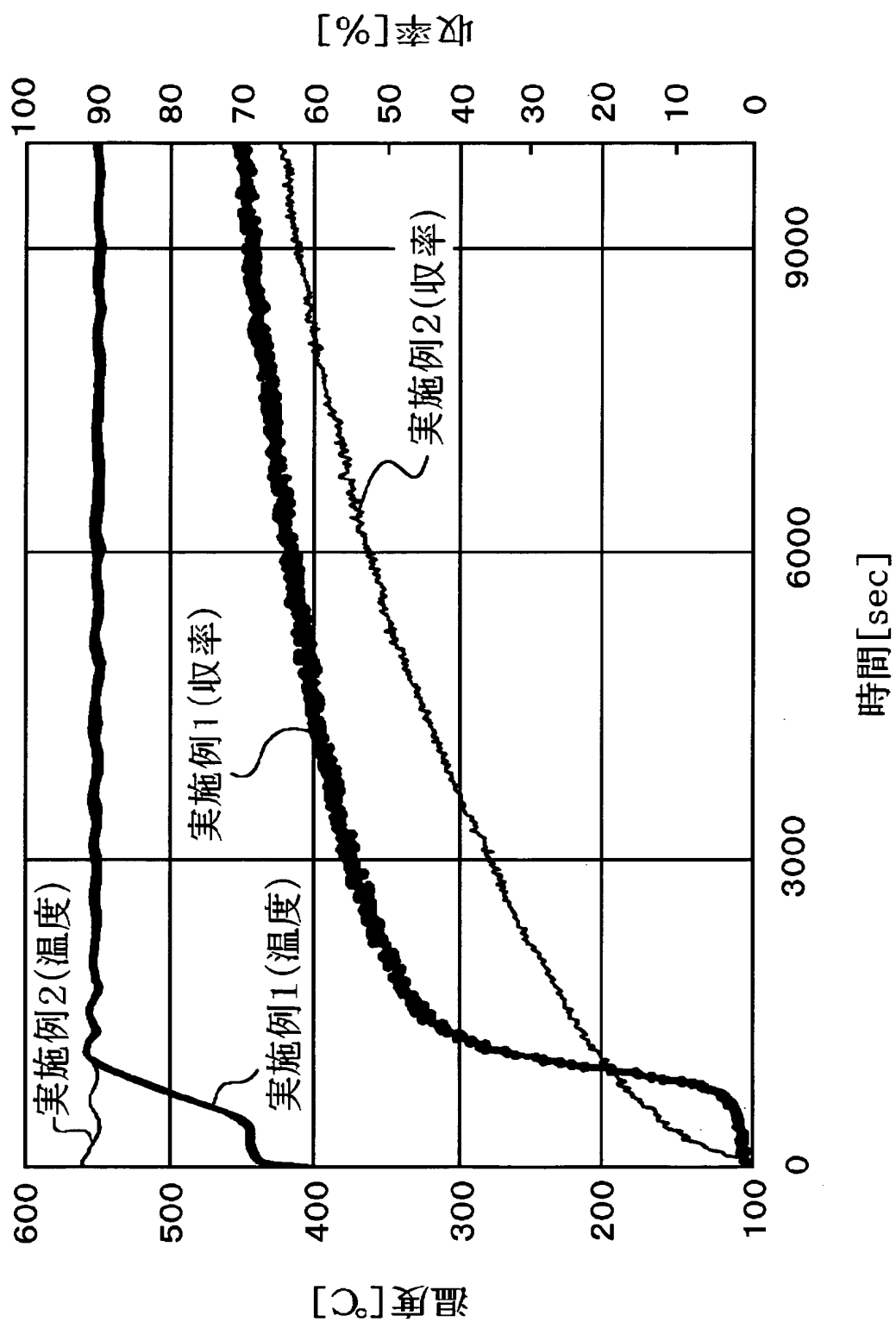
【書類名】

図面

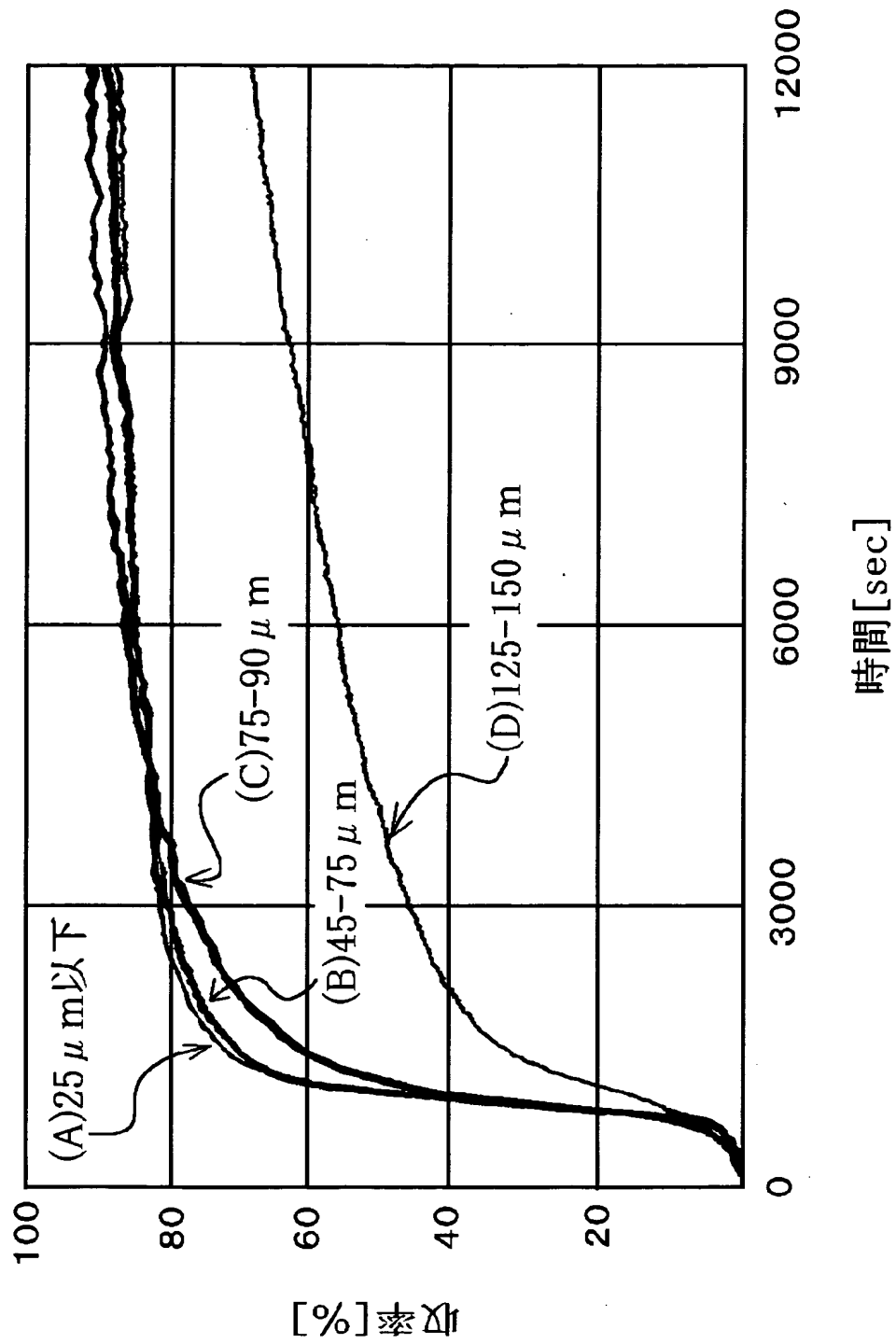
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 テトラヒドロホウ酸塩の製造方法において、製造コストを低く抑えること、また高い収率でテトラヒドロホウ酸塩の製造方法すること。

【解決手段】 原料であるホウ酸塩と、アルカリ土類金属例えばマグネシウムと、を含む例えば $100\ \mu\text{m}$ 以下の粉末状の混合物を、例えば 450°C のコークス炉ガスを水素源とする水素雰囲気下を供給した後、前記マグネシウムの水素化物が安定して存在する反応平衡圧（平衡圧線 Q）よりも低い圧力で例えば 550°C に加熱して反応させる構成とする。この場合、マグネシウムの表面にのみ生成するプロタイド（ H^- ）を利用できるので、高い収率でテトラヒドロホウ酸塩を得ることができる。更に未反応のマグネシウムが少ないことから、結果として運転コストを低く抑えることができる。例えばニッケルなどの水素化金属触媒を混合してもよい。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 7 2 4 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 5 1 5 5 9 7 8]

1. 変更年月日 1 9 9 6 年 6 月 2 8 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都新宿区西新宿一丁目 2 4 番 1 号
氏 名 株式会社水素エネルギー研究所
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 2 0 日
[変更理由] 住所変更
住 所 長野県茅野市北山 5 5 2 2 - イ - 8
氏 名 株式会社水素エネルギー研究所